

2/19/2

003526031

WPI Acc No: 1982-74016E/ 198235

Film and fibre forming polyarylate prepn. - from aliphatic dicarboxylic acid ester by reaction with bisphenol and tert.-amine in solvent

Patent Assignee: AS GEOR PHYSIOL INS (AGPH-R)

Inventor: KATSARAVA R D; KHARADZE D P; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 876663	B	19811030				198235 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2854671 A 19791111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 876663	B	6		

Abstract (Basic): SU 876663 B

Polyarylates based on aliphatic dicarboxylic acids and bis-phenols, are made by reaction in an organic solvent in presence of a tert-amine.

The process is simplified and final prod. yield is increased to 91-98% by using the acid diesters and a reaction temp. of 25-26 deg. C.

The esters are of formula: X-OCO-R-OCO-X, (where R is (CH₂)_n, n is 1-8), and X is p-nitro-phenylene, or 2,4-dinitro-phenylene or gp. of formula (I) or pentachloro-phenyl gp.). (6pp)

Title Terms: FILM; FIBRE; FORMING; POLYARYLATE; PREPARATION; ALIPHATIC; DI; CARBOXYLIC; ACID; ESTER; REACT; DI; PHENOL; TERT; AMINE; SOLVENT

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-063/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A10-D; A12-S05K; A12-S06

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0226 0230 1291 1369 1373 1377 1384 1407 1448 1450 1452 1454 2043 2064 2151 2172 2382 2394 2513 2524 2528

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 04& 081 143 144 151 155 157 159 160 161 162 220 221 222 239 262 273 293 344 345 355-400 402 405 417 435 481 483 689



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.11.79 (21) 2854671/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.10.81. Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 30.10.81

(11) 876663

(51) М. Кл.³

С 08 G 63/16

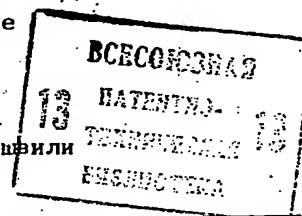
(53) УДК 678.674
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.М. Заалишвили, Р.Д. Кацарава, Д.П. Харадзе
и Л.М. Авалишвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. акад. И.С. Бериташвили
АН Грузинской ССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ

1

Изобретение относится к синтезу высокомолекулярных полиарилатов на основе алифатических дикарбоновых кислот и бис-фенолов, которые могут найти применение в различных областях народного хозяйства, как пленко- и волокнообразующие полимеры.

Известен способ получения полиарилатов на основе бис-фенолов и дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот в условиях межфазной поликонденсации [1].

Полиарилаты, полученные этим способом, имеют низкие вязкостные характеристики из-за высокой скорости гидролиза хлорангидридных групп алифатических дикарбоновых кислот водно-щелочным раствором, что приводит к остановке роста цепи макромолекул.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина [2].

Этим способом (метод растворной поликонденсации) полиарилаты на основе дихлорангидридов ароматической кислоты и бис-фенола имеют высокие вяз-

2

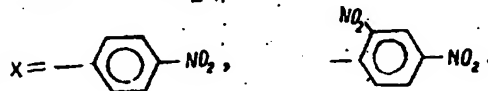
костные характеристики и обладают хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

На основе дихлорангидридов алифатических кислот методом растворной поликонденсации получают полиарилаты с низкими вязкостными характеристиками, что обусловлено протеканием побочных процессов образования кетена при взаимодействии кислот с третичными аминами, и имеющие неоднородное, разноразветвленное строение полимерных цепей.

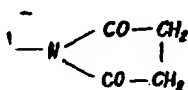
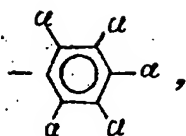
Цель изобретения - упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, в качестве производных дикарбоновых кислот используют диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы:

$$X - OCO - R - OCO - X,$$
 где $R = -(CH_2)_n$ ($n=1-8$);



Best Available Copy



и процесс проводят при 25-65°C.

Вязкостные характеристики полученных полиэфигов составляют 0,22 - 0,94 дл/г в зависимости от природы активирующей группы и условий синтеза полиэфира.

Полученные полиэфиры растворимы в 1,2-дихлорэтано, NN-диметилацетамиде, гексаметилфосфорамиде, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, образуя высококонцентрированные растворы.

Их 10%-ных растворов полиэфигов в 1,2-дихлорэтано методом полива на стеклянные подложки получают пленки, имеющие прочность на разрыв 800-1200 кг/см² и удлинение 5-10%.

Пример 1. К 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината добавляют 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина, 5,5 мл 1,2-дихлорэтана и 2,8 мл триэтиламина (концентрация 0,6 моль/л). Реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Вязкий реакционный раствор выливают в спирт, выпавший полимер отфильтровывают и экстрагируют этилацетатом в аппарате Сокслетта, затем сушат. Выход 97%, $\eta_{пр} = 0,94$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 2. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловый эфир янтарной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%, $\eta_{пр} = 0,46$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C $C=0,5$ г/дл.

Пример 3. Синтез полимера проводят в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют метилэтилкетон. Реакционную смесь перемешивают при 50°C в течение 0,5 ч, а затем при 25°C в течение 2,5 ч. Выход полимера 98%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 4. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют бензол. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%; $\eta_{пр} = 0,58$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 5. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-п-нитрофениладипинат. Реакционную смесь

перемешивают при 65°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 92%, $\eta_{пр} = 0,38$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 6. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-пентахлорфениладипинат. Реакционную смесь перемешивают при 65°C в течение 2 ч, а затем при 25°C в течение 1 ч. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,29$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 7. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-N-оксисукцинимидадипинат. Выход полимера 94%, $\eta_{пр} = 0,28$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 8. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют диметилсульфоксид. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,26$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 9. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют N,N-диметилацетамид. Выход полимера 91%, $\eta_{пр} = 0,22$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C=0,5$ г/дл.

Пример 10. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве бис-фенола используют диан. Выход полимера 96%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C=0,5$ г/дл.

Примеры 11-16. Синтез полиэфигов осуществляют в соответствии с примером 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловые эфиры малоновой, глутаровой, пимелиновой, пробоковой, азелаиновой, себаценовой кислот.

Пример 17. Синтез полиэфира осуществляют в присутствии алифатического 1,3-пропандиола. К смеси 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината, 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина 2,8 мл триэтиламина в 5,5 мл 1,2-дихлорэтана добавляют 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Получают полимер с выходом 96%, $\eta_{пр} = 0,88$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C=0,5$ г/дл.

Образование высокомолекулярного полиэфира при соотношении диол: активированный эфир = 3:1 свидетельствует об отсутствии взаимодействия между активированным диэфиром и алифатическими гидроксильными группами. В противном случае в результате нарушения эквивалентности должны были бы




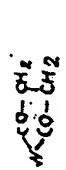

3
образоваться лишь низкомолекулярные продукты.

Данный пример свидетельствует о высокой селективной ацилирующей спо-

6
собности активированных диэфиров по сравнению с дихлорангидридами.



Условия синтеза и характеристики полнарилатов, полученных по примерам 1-17, приведены в таблице.

Best Available Copy

Пример	Дифир-общей формулы 1, где		Бис-фенол	Реакционная смесь	Темпе- рату- ра реак- ций, °C, (Вре- мя ре- акции, ч)	Вы- ход, %	γ, д/г в 1,2-дихлор- этане, t = 25°C, c=0,5	Свойства пленок	
	R =	X =						б, кг/см ²	ε, %
1	$-(CH_2)_4-$		Фенолфталей- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	97	0,94	1200	10
2	$-(CH_2)_2-$	-	Фенолфталей- ин	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	97	0,46	800	5
3	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфталей- ин	Метилкетон	50(0,5) 25(2,5)	98	0,82	1100	8
4	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфталей- ин	Бензол	60(1) 25(2)	97	0,58	880	5
5	$-(CH_2)_4-$		Фенолфталей- ин	1,2-дихлор- этан	65(1) 25(2)	92	0,38	-	-
6	$-(CH_2)_4-$		Фенолфталей- ин	1,2-дихлор- этан	65(2) 25(1)	93	0,29	-	-
7	$-(CH_2)_4-$		Фенолфталей- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	94	0,28	-	-
8	$-(CH_2)_4-$		Фенолфталей- ин	Диметилсуль- фоксид	25(3)	93	0,26	-	-
9	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфталей- ин	N,N-диметил- ацетамид	25(3)	91	0,22	-	-
10	$-(CH_2)_4-$	-	Диан	1,2-дихлор- этан	25(3)	96	0,82	1050	10
11	$-(CH_2)_4-$	-	Фенол- фталейн	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	91	0,18	-	-

Best Available Copy

Продолжение таблицы

Пример	Дифир-общей формулы 1, где		Бифенол	Реакционная смесь	Темпе- ратура реакции, °C, (Время реакции, ч)	Вы- ход, %	Упр, дл/г в 1,2-дихлор- этане, t= 25°C, C=0,5	Свойства пленок	
	R =	X =						σ , кг/см ²	ϵ , %
12	$-(CH_2)_3-$	- " -	- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	94	0,44	-	-
13	$-(CH_2)_5-$	-	Диан	- " -	60 (1) 25 (2)	95	0,65	-	-
14	$-(CH_2)_6-$	- " -	- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	97	0,62	-	-
15	$-(CH_2)_7-$	- " -	Фенолфта- леин	- " -	60 (1) 25 (2)	95	0,72	-	-
16	$-(CH_2)_8-$		- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	96	0,58	-	-
17	$-(CH_2)_4-$		Фенолфта- леин + NO(CH ₂) ₃ -OH (1 : 2)	- " -	25 (3)	96	0,88	-	-

Best Available Copy

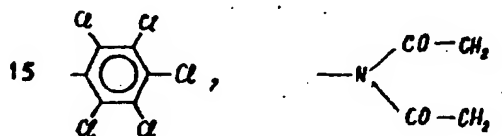
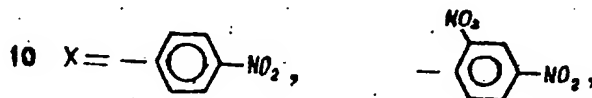
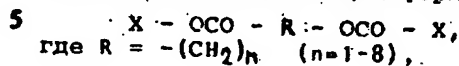
Предлагаемый способ позволяет синтезировать высокомолекулярные полиэфиры на основе алифатических дикарбоновых кислот, высокая селективность способа (ацилируются ароматические гидроксильные группы и не затрагиваются алифатические) дает возможность синтезировать регулярные полиэфиры, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами (из-за отсутствия протекания побочных процессов взаимодействия диэфиров с третичными аминами и реакций гидролиза функциональных групп).

Таким образом, использование в качестве производных дикарбоновых кислот диэфиров алифатических дикарбоновых кислот общей формулы I в способе получения полиарилатов позволяет упростить технологию процесса.

Формула изобретения

Способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, о т л и ч а ю -

щ и я с я тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве производных дикарбоновых кислот используются диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы



и процесс проводят при 25-65°C.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М., "Химия", 1970, с. 312.

25 2. Коршак В.В. и др. Неравновесная поликонденсация. М., "Наука", 1972 с. 164 (прототип).

Составитель И.Чернова

Редактор Н.Безродная Техред С.Мигунова

Корректор Н.Швыдкая

Заказ 9498/30

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

Best Available Copy